

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年12月13日(13.12.2018)

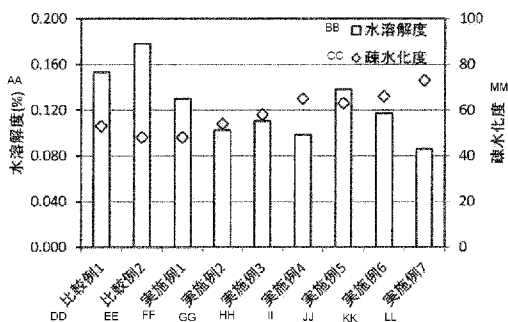


(10) 国際公開番号  
**WO 2018/225246 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C09K 21/12 (2006.01) H01B 7/295 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021472
- (22) 国際出願日: 2017年6月9日(09.06.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人:株式会社アドマテックス(ADMATECHS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地20 Aichi (JP). クラリアントケミカルズ株式会社 (CLARIANT PLASTICS AND COATINGS (JAPAN) K.K.) [JP/JP]; 〒1138662 東京都文京区本駒込2-28-8 文京グリーンコートセンターオフィス9F Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 喜隆 (SAITO, Yoshitaka); 〒4700201 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地20 株式会社アドマテックス内 Aichi (JP). 石塚 智也 (ISHIZUKA, Tomoya); 〒1138662 東京都文京区本駒込2-28-8 文京グリーンコートセンターオフィス9F クラリアントケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

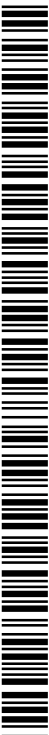
(54) Title: FLAME RETARDANT FOR RESIN AND METHOD FOR MANUFACTURING FLAME RETARDANT RESIN

(54) 発明の名称: 樹脂用難燃剤及び難燃性樹脂の製造方法



AA Aqueous solubility (%)  
 BB Aqueous solubility  
 CC Hydrophobicity  
 DD Comparative example 1  
 EE Comparative example 2  
 FF Example 1  
 GG Example 2  
 HH Example 3  
 II Example 4  
 JJ Example 5  
 KK Example 6  
 LL Example 7  
 MM Hydrophobicity

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a flame retardant for resin that includes, as its main component, a phosphorus-based flame retardant which has excellent water resistance. The present invention comprises a flame retardant particle material comprising the phosphorus-based flame retardant and a surface treatment agent comprising a silane compound or a silazane reacted with the surface of the flame retardant particle material, wherein the silane compound comprises an epoxy group, a methacrylic group, and/or an alkoxy group. The flame retardant for resin is used while being contained in a resin composition. Treatment with the surface treatment agent comprising the silane compound comprising these functional groups or the silazane reduces solubility to water and improves water resistance. The present invention can be applied to a flame retardant for resin for vehicle wiring used for wirings (e.g., coating materials, connectors, or printed circuit boards) in a vehicle since high durability can be expected especially when used under hostile atmospheres.



WO 2018/225246 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

(57) 要約：耐水性に優れたリン系難燃剤を主要な成分とする樹脂用難燃剤を提供することを解決すべき課題とする。リン系難燃剤からなる難燃性粒子材料と、前記難燃性粒子材料の表面に反応させた、シラン化合物又はシラザン類からなる表面処理剤とを有し、前記シラン化合物は、エポキシ基、メタクリル基、及び／又はアルコキシ基を有する。樹脂用難燃剤は、樹脂組成物中に含有させて用いる。これらの官能基をもつシラン化合物か又はシラザン類からなる表面処理剤にて処理することで水への溶解性が低下して耐水性が向上する。特に過酷な雰囲気下での使用でも高い耐久性が期待できることから、車両における配線（被覆材、コネクタ、プリント基板など）に用いる車両配線用樹脂用難燃剤への応用が可能である。

## 明 細 書

**発明の名称**：樹脂用難燃剤及び難燃性樹脂の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂用難燃剤及び難燃性樹脂の製造方法に関し、特に耐水性に優れた樹脂用難燃剤及び難燃性樹脂の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より樹脂組成物中に難燃剤を含有させることが行われている。

難燃剤としては、有機難燃剤、無機難燃剤が存在し、有機難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤（リン酸エステル型など）、複合型などがあり、無機系難燃剤としては、金属水酸化物、アンチモン系などがある。これらの中でもリン系難燃剤がその適用範囲を拡大している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2010-087255号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら従来から、リン系難燃剤を樹脂組成物中に含有させると、その耐水性低下が問題になっていた。ここでリン系難燃剤による樹脂組成物の耐水性低下とは、難燃剤が原因となって吸水性を増加させたり、難燃剤が水分に溶解することを指す。このような吸水、水への溶解などが起きる実用上の問題点としては、樹脂の耐熱性低下、電気絶縁性低下に伴うトラッキング現象、成型物の膨張による機械精度の低下、樹脂表面へ樹脂添加剤の析出、樹脂内での発泡、リン系難燃剤の吸水により強酸であるリン酸が発生して樹脂成分を分解するなどが挙げられる。例えば、電気配線用樹脂、電子部品用樹脂にリン系難燃剤を添加すると、大気中から吸水することにより、電気絶縁性が低下してトラッキング減少の原因となりやすい。またプリント配線基板樹脂中の難燃剤が吸湿し、水に溶解すると、樹脂表面に難燃剤が析出して

金属配線メッキの密着を阻害して、電氣的な故障に繋がりがやすい。リン系難燃剤は、燃焼時ハロゲンが発生しないため安全性の点で好ましいが、吸湿しやすい特性があるため、その低減が強く求められている。

[0005] 本発明は上記課題を解決する目的で為されたものであり、耐水性に優れたリン系難燃剤を主要な成分とする樹脂用難燃剤及びその樹脂用難燃剤を利用する難燃性樹脂の製造方法を提供することを解決すべき課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する目的で鋭意検討を行った結果、本発明者らは特定の表面処理剤にて難燃剤を処理することにより難燃剤の耐水性が向上することを見出し以下の発明を完成した。なお、樹脂との親和性を向上する目的で水酸化マグネシウムからなる難燃剤に対して表面処理を行う技術が知られている（特許文献1）。

[0007] 上記課題を解決する本発明の樹脂用難燃剤は、リン系難燃剤からなる難燃性粒子材料と、前記難燃性粒子材料の表面に反応させた、シラン化合物又はシラザン類からなる表面処理剤とを有し、前記シラン化合物は、エポキシ基、メタクリル基、及び／又はアルコキシ基を有する。樹脂用難燃剤は、樹脂組成物中に含有させて用いる。

[0008] これらの官能基をもつシラン化合物か又はシラザン類からなる表面処理剤にて処理することで水への溶解性が低下して耐水性が向上する。特に過酷な雰囲気下での使用でも高い耐久性が期待できることから、車両における配線（被覆材、コネクタ、プリント基板など）に用いる車両配線用樹脂用難燃剤、その他の樹脂用難燃剤用途への応用が可能である。

### 発明の効果

[0009] 本発明の樹脂用難燃剤は、耐水性が充分で無いリン系難燃剤に対して所定の表面処理剤にて表面処理を行うことで高い耐水性をもつ樹脂用難燃剤を提供することが可能になる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例において表面処理剤の種類を変更したときの耐水性を評価した結

果を示すグラフである。

[図2]実施例において表面処理剤の処理量を変更したときの耐水性を評価した結果を示すグラフである。

[図3]実施例において得られた樹脂用難燃剤を樹脂組成物に適用したときの耐水性を評価した結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の樹脂用難燃剤について以下実施形態に基づいて詳細に説明を行う。本実施形態の樹脂用難燃剤は、樹脂組成物中に含有させることで樹脂組成物に難燃性を付与することができる。含有させる量としては特に限定はしない。例えば、樹脂用難燃剤を含有させる量としては、樹脂組成物全体の質量を基準として1%~30%程度にすることができる。

[0012] 本実施形態の樹脂用難燃剤を含有させた樹脂組成物は、樹脂用難燃剤を含有させた量に応じた難燃性を付与でき、付与した難燃性は水への暴露が懸念される環境下においても継続して発揮できることが可能となる。車両における配線（被覆材、コネクタ、プリント基板など）に用いる車両配線用樹脂用難燃剤としての応用以外に、太陽電池モジュールの裏面保護シート、高温高湿下で使用する電気設備、人工皮革などを構成する樹脂組成物中に混合・分散されることが可能である。樹脂組成物には樹脂材料が含有されている。本実施形態における樹脂用難燃剤が適用できる樹脂組成物に含有される樹脂材料としては特に限定されない。例えば、熱可塑性樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレンなど）、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）など）、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミドなど）が挙げられる。これらの樹脂材料に対して本実施形態の樹脂用難燃剤を混合するこ

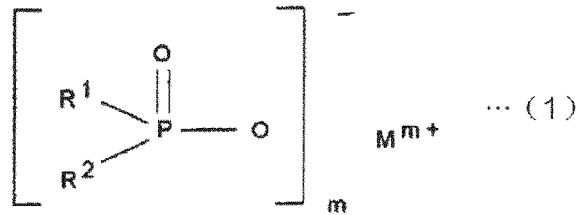
とにより難燃性樹脂を製造することができる。混合する方法としては特に限定しないが、熱可塑性樹脂に対しては加熱して融解した状態や何らかの溶媒中に溶解させた状態で混練するなどする方法や、樹脂材料を構成するモノマーなどの樹脂前駆体に対して混合した後に重合させる方法などが採用できる。混合させる量としては特に限定されず、目的の難燃性が付与できる程度の量を添加することが好ましい。

[0013] 本実施形態の樹脂用難燃剤は、難燃性粒子材料と、表面処理剤とを有する。表面処理剤は難燃性粒子材料の表面に反応乃至付着している。難燃性粒子材料は、リン系難燃剤からなり、粒子状である。難燃性粒子材料の体積平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより望ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に望ましい。また、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより望ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、更には $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより望ましい。これらの上限下限は任意に組み合わせ可能である。難燃性粒子材料の比表面積は $1\sim 50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、粒子形状は破砕形状、鱗片状、板状、球状、針状であることが好ましく、形状は破砕形状または球状であることがより好ましい。

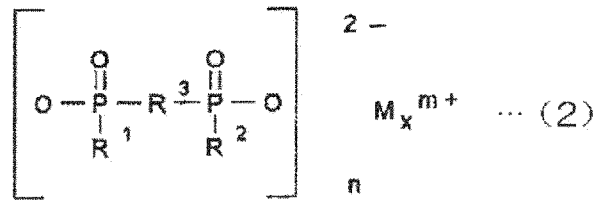
[0014] リン系難燃剤としては特に限定しない。好ましくは臭素などのハロゲンを含む化合物からなることが好ましい。リン系難燃剤としては、リン酸エステル系、リン酸エステルアミド化合物、リン酸金属塩が採用される。具体的に例示するとモノフォスフェートリン酸エステル、非ハロゲンリン酸エステル単量体（TPP、TCP、TXP、TEP）、非ハロゲン含有縮合型リン酸エステル（RDP、BPA-DP、BPA-DC）、有機リン系フォスフィネート金属塩が挙げられる。

[0015] 本発明のリン系難燃剤としては、下記の一般式（1）および／または（2）のフォスフィン酸の金属塩が特に好ましい。

[化1]



[化2]



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一かまたは異なり、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル及び／またはフェニルである。 $R^3$ は、メチレン、エチレン、 $n$ -プロピレン、イソプロピレン、 $n$ -ブチレン、 $tert$ -ブチレン、 $n$ -ペンチレン、 $n$ -オクチレンもしくは $n$ -ドデシレン；フェニレンもしくはナフチレン；メチルフェニレン、エチルフェニレン、 $tert$ -ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンもしくは $tert$ -ブチルナフチレン；フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレン、もしくはフェニルブチレンである。 $M$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Al$ 、 $Sb$ 、 $Sn$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Fe$ 、 $Zr$ 、 $Zn$ 、 $Ce$ 、 $Bi$ 、 $Sr$ 、 $Mn$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ またはプロトン化された窒素塩基（プロトン化された窒素塩基とは、好ましくは、アンモニア、メラミン及びトリエタノールアミンのプロトン化された塩基、特に $NH_4^+$ を意味する）である。 $m$ は、1～4であり、 $n$ は、1～4であり、そして $x$ は、1～4である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $M$ 、 $m$ 、 $n$ 、及び $x$ のうちの1つ以上が異なる化合物を混合して用いることも出来る。]

[0016] 本発明のリン系難燃剤として上記一般式(1)または(2)のフォスフィン酸金属塩化合物が特に好ましい理由は以下のとおりである。即ちこれら(1

式、(2)式の化合物は、リン酸エステル系難燃剤に比べて融点が高く、また樹脂への溶解度が低く、固体状態で分散するため、長期保存してもブリードアウトなどの樹脂表面への析出が少ない。また、上記一般式(1)または(2)のフォスフィン酸金属塩化合物は、他のリン系難燃剤、例えば(ポリ)リン酸アンモニウム、(ポリ)リン酸カルバメートなど他のリン系難燃剤に比べ吸湿性が小さいとされているが、そのような特性を有するが故にプリント配線基板など長期間高い信頼性が求められる分野で広く使用されている。

[0017] しかしながら、本発明者らは、一般式(1)または(2)のフォスフィン酸金属塩化合物であっても、高温高湿環境下では微量の水分を吸収し、更にはその水にフォスフィン酸金属塩が溶解する現象を見出した。高温高湿環境で長期に使用される製品、例えば電気部品などの信頼性をより高めるためには極力、リン系難燃剤の吸湿性を低下させることが必要であることを見出した。このような理由から、吸水率の小さなフォスフィン酸系金属塩であるが故に、その吸水性を少しでも高めることが、製品の付加価値を大きく高めることに気が付き、本発明に到達したものである。

[0018] 本発明では、リン系難燃剤と組み合わせてその難燃性を向上させる作用を有する難燃助剤を樹脂中に含ませることも好ましい。そのような難燃助剤としては窒素含有有機化合物が挙げられ、その中でも(a)アミノ基を有する窒素含有環状化合物、(b)アミノ基を有する窒素含有環状化合物と酸素酸との塩、(c)アミノ基を有する窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩、(d)ポリリン酸アミド、(e)環状尿素化合物等が挙げられる。

[0019] 難燃助剤としてのアミノ基を有する窒素含有環状化合物には、少なくとも1つのアミノ基と、少なくとも1つの窒素原子を環のヘテロ原子として有するヘテロ環状化合物が含まれ、ヘテロ環は、窒素以外にイオウ、酸素などの他のヘテロ原子を有していてもよい。このような窒素含有ヘテロ環には、イミダゾール、チアジアゾール、チアジアゾリン、フラザン、トリアゾール、チアジアジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、プリンな



どの複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有ヘテロ環などが含まれる。このような窒素含有環のうち、複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有環が好ましく、特に、トリアゾール及びトリアジンが好ましい。

[0020] トリアゾール化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール類(1H-1, 2, 3-トリアゾール類; 2H-1, 2, 3-トリアゾール類など)、及び1, 2, 4-トリアゾール類(グアナゾールなどの1H-1, 2, 4-トリアゾール類; グアナジンなどの4H-1, 2, 4-トリアゾール類など)が例示でき、トリアゾール環の適当な部位(窒素原子及び炭素原子、特に炭素原子)の水素をアミノ基に置換していてもよい。置換するアミノ基の個数は、特に制限されず、1~3個、特に1~2個程度である。

[0021] トリアジン化合物としては、1, 3, 5-トリアジン類[メラミン、置換メラミン(2-メチルメラミンなどのアルキルメラミン、グアニルメラミンなど)、メラミン縮合物(メラム、メレム、メロンなど)、メラミンの共縮合樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など)などのメラミン又はその誘導体; アンメリン、アンメリドなどのシアヌール酸アミド類; グアナミン、メチルグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、CTU-グアナミンなどのグアナミン又はその誘導体など]、アミノ基含有1, 2, 3-トリアジン類(5-位、4, 5-位、4, 5, 6-位などにアミノ基が置換した1, 2, 3-トリアジン、4-アミノ-ベンゾ-1, 2, 3-トリアジンなど)、アミノ基含有1, 2, 4-トリアジン類(3-位、5-位、3, 5-位などにアミノ基が置換した1, 2, 4-トリアジンなど)などの各種アミノトリアジン類が挙げられる。アミノ基は、トリアジン環の適当な部位(窒素原子及び炭素原子、特に炭素原子)に置換していてもよい。アミノ基の個数は特に制限されず、1~4個、特に1~3個(例えば、1~2個)程度である。

[0022] 本発明では、更に無機系の難燃助剤を機械的物性や成形加工性に悪影響を

与えない範囲に於いて添加することもできる。好ましい難燃助剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、酸化鉄、酸化硼素、硼酸亜鉛等が挙げられる。

[0023] 本発明の難燃助剤には、本発明の難燃剤に処理されるシランカップリング剤と同様のシランカップリング剤、もしくは他の種類の表面処理剤で処理することにより、吸湿性、水溶解性などの耐水性や、樹脂への分散性などの特性を改良できる。難燃助剤にシランカップリング剤処理を行う場合には、本発明の難燃剤とは別工程で表面処理、同じ工程による処理のいずれも可能である。難燃剤と難燃助剤を所定の組成比で混合した上で、表面処理剤で同時に処理することは、製造プロセスを簡易化し、コスト低下の上で好ましい。

[0024] 本発明に使用される表面処理剤には、通常のポリマー材料に比べて高い防湿効果が必要とされる。その第一の理由は、難燃剤が樹脂中に数%～数十%混合されることから、表面処理剤の防湿効果が小さいと、必要な防湿効果を得るために多量の処理剤を添加、難燃剤表面に厚く積層する必要がある。樹脂中の表面処理剤の量が多くなり、樹脂の耐熱性、機械・電気特性、光学に影響を与えかねないためである。そのため一般的な疎水性樹脂による表面処理では効果が小さいか、もしくは無用な副作用を起こして実用に耐えることができない。

[0025] 本発明に使用される表面処理剤には、通常のポリマー材料に比べて高い防湿効果が必要とされる第一の理由は、他のリン酸系難燃剤に比べ吸湿性の小さな式(1)または(2)のフォスフィン酸系難燃剤を、更に吸湿性を低下させる必要があるためである。吸湿性の大きな材料の吸湿性を下げるには、広い範囲の疎水性物質から適宜選択して適用すれば可能となるが、吸湿性の低い材料の吸湿性をより低下させるための処理剤には特異的に高い防湿効果が必要とされるためである。そのように少量の添加量で効果の大きな防湿効果を示す表面処理剤を探索したところ、シラン化合物及び/又はシラザン類が特に好ましいことを見出した。

[0026] 本発明に使用される表面処理剤は、シラン化合物及び/又はシラザン類が

らなる。シラン化合物は、エポキシ基、メタクリル基、及び／又はアルコキシ基である官能基を有する。シラン化合物はアミノ基を有しないことが好ましい。例えば、シラン化合物としては、シランカップリング剤、アルコキシシランが挙げられる。

[0027] シランカップリング剤としては以下の化合物が例示できる。なお、以下の記載中、「アルコキシ」基として記載されているものは限定しないが炭素数1～5程度のものが例示でき、それぞれのアルコキシ基は同一又は異なるものが採用できる。

[0028] エポキシ基を有する化合物：3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン。メタクリル基を有する化合物：3-メタクロキシプロピルトリアルコキシシラン、3-メタクロキシプロピルメチルジアルコキシシラン。

[0029] アルコキシシランとしては、アルキル基・フェニル基がn個（nは1、2、3）、アルコキシ基が4-n個である化合物である。アルキル基としては特に限定しないが、炭素数が1～25個程度、直鎖状、分岐状、環状のものが例示できる。アルキル基の炭素数は8以上が好ましく、14以上が更に好ましい。アルキル基については水素の一部乃至全部をフッ素にて置換したフルオロアルキル基を採用することも出来る。シラザン類としては特に限定しないが、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、ヘキサエチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザンが例示できる。

[0030] 表面処理剤の量は難燃性粒子材料の表面積を基準に決定することが好ましい。例えば難燃性粒子材料の表面積を基準として、 $0.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \sim 12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満にすることが好ましい。より好ましくは $0.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \sim 4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。

[0031] 表面処理後の疎水化度は、表面処理剤が同一である場合に高い方が好ましい。表面処理剤が同一の場合に疎水化度を变化させる方法としては表面処理

剤の量を変化させる方法が挙げられる。疎水化度の測定はビーカーにイオン交換水50mlを入れ、試料0.2gを水面に静かに浮かせ、マグネティックスターラー等で攪拌しながらビュレットから試料に直接かからないようにメタノールを滴下する。ビーカー内のメタノール濃度が増加するにつれ粉体は徐々に沈降していき、その全量が沈んだ時のメタノールとイオン交換水の混合溶液中のメタノールの容量%を疎水化度(%)とする。

疎水化度(%) = (メタノール滴下量) / (イオン交換水+メタノール滴下量) . . . . . 式(3)

[0032] 本実施形態の樹脂用難燃剤の製造方法は特に限定しないが、必要な粒度分布をもつ難燃性粒子材料を製造した後、表面処理剤で処理する方法にて製造することができる。表面処理剤による表面処理は、表面処理剤をそのまま難燃性粒子材料の表面に付着させたり、表面処理剤を気化した状態で難燃性粒子材料の表面に付着させたり、表面処理剤を何らかの溶媒に溶解させた溶液とした状態で難燃性粒子材料の表面に付着させたりすることで行う。表面処理剤を難燃性粒子材料の表面に付着させた状態で所定の時間経過することで表面処理を確実に行うことができる。表面処理は必要に応じて高温で行うことができる。

[0033] 本発明のリン系難燃剤と併用して使用される難燃助剤についても、上記と同様の方法により、本発明の表面処理を行ってもよい。その表面処理は、リン系難燃剤と難燃助剤を混合した助剤で表面処理を行っても良いし、または難燃助剤を別途に表面処理してもよい。

[0034] 本発明の難燃剤は、樹脂製品の難燃剤として使用される。その樹脂としては特に限定されないが、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂などの汎用樹脂が使用される。特にその中でもエポキシ樹脂は、プリント配線基板その他電子製品に多く使用され、本発明の効果の一つである耐湿性が特に必要とされることから、特に好適に使用される。またポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン

テレフタレートなどのポリエステル樹脂は、太陽電池モジュールの裏面保護シートに使用され、少なくとも10年以上の耐久性が必要とされていることから、本発明の難燃剤と組み合わせられる樹脂として好適に使用される。

## 実施例

[0035] 本発明の樹脂用難燃剤について以下実施例に基づき詳細に説明を行う。

[0036] (試験1：表面処理剤の種類の評価)

(試料の調製)

リン系難燃剤（リン系フォスフィネート金属塩（クラリアント社製 E x o l i t O P シリーズ））からなる難燃性粒子材料（体積平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$ 、比表面積  $20 \text{m}^2/\text{g}$ ）に対して、表面積を基準として  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  になるように表面処理剤を反応させた。用いた表面処理剤は表1に示す。ここで表面処理剤は、信越化学工業株式会社から市販されているシランカップリング剤を使用した。表面処理剤による表面処理は、乾燥状態の難燃性粒子材料を攪拌しながら、難燃剤に対し  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、各シランカップリング剤を均一に濡れるように噴霧して行った。

[0037] (評価)

水溶解度の測定：得られた樹脂用難燃剤のそれぞれについて  $40^\circ\text{C}$  の水中で20分間、一定条件で攪拌させた。その後、溶解せずに残存している固形物をろ別した後、水分を蒸発乾固させて得られた固形物の質量を測定して溶解度を算出した。結果を表1及び図1に示す。

[0038] 疎水化度の測定：得られた樹脂用難燃剤について

ビーカーにイオン交換水  $50 \text{ml}$  を入れ、試料  $0.2 \text{g}$  を水面に静かに浮かせ、マグネティックスターラー等で攪拌しながらビュレットから試料に直接かからないようにメタノールを滴下する。ビーカー内のメタノール濃度が増加するにつれ粉体は徐々に沈降していき、その全量が沈んだ時のメタノールとイオン交換水の混合溶液中のメタノールの容量%を疎水化度 (%) とする。

$$\text{疎水化度 (\%)} = (\text{メタノール滴下量}) / (\text{イオン交換水} + \text{メタノール滴下量})$$

結果を表1及び図1に示す。

[0039] [表1]

	処理剤		水溶解度 %	疎水化度	
	カップリング剤置換基	カップリング剤			
比較例1	-	未処理	0.153	53	
比較例2	アミノ	3-アミノプロピルトリメチルシリラン	0.178	48	
実施例1	エポキシ	3-グリシジルオキシプロピルトリメチルシリラン	0.13	48	
実施例2	メタクリル	メタクリル酸3-(トリメチルシリル)プロピル	0.103	54	
実施例3	シラザン	ヘキサメチルジシラザン	0.111	58	
実施例4	アルコキシ	C=1	トリメチル(メチル)シリラン	0.099	65
実施例5		C=10	デシルトリメチルシリラン	0.117	66
実施例6		C=16	ヘキサデシルトリメチルシリラン	0.086	73

[0040] 表1及び図1より明らかのように、エポキシ基、メタクリル基、アルコキシ基を有するシラン化合物である実施例1、2、4～7と、シラザン（HMDS：実施例3）については水への溶解度が何も処理していない比較例1の試料よりも低い値となった。アミノ基を有するシランカップリング剤（比較例2）は処理していない比較例1の試料よりも水への溶解度が上昇してしまった。この原因としては、疎水化度の値を考慮すると、疎水化度が高くなると概ね水への溶解度が低下していることから疎水化度が向上することが水への溶解度を低下させることに関連することが推測できる。

[0041] (試験2：表面処理剤の量の評価)

(試料の調製)

リン系難燃剤（有機リン系フォスフィネート金属塩（クラリアント社製 Exolit OP945）、体積平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$ 、比表面積  $20 \text{m}^2/\text{g}$ ）からなる難燃性粒子材料に対して、表面積を基準として  $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  を1倍として表2に記載の倍率になるように炭素数10のアルコキシ基を有するシラン化合物を用いて処理量を  $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ （0.125倍）～  $12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ （3倍）の範囲で変化させた。

表面処理剤による表面処理は、乾燥状態の難燃性粒子材料を攪拌しながら、難燃剤に対し  $0.5 \sim 12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、シランカップリング剤（アルコキシ（C=10））を噴霧して行った。

[0042] (評価)

水中溶解度及び疎水化度の測定：得られた樹脂用難燃剤のそれぞれについて40℃の水中で20分間攪拌させた。攪拌の速度は試験1の3分の1とした。その後、溶解せずに残存している固形物をろ別した後、水分を蒸発乾固させて得られた固形物の質量を測定して溶解度を算出した。疎水化度については試験1と同様の方法にて測定した。結果を表2及び図2に示す。

[0043] [表2]

	処理量 (倍)	水溶解度 (%)	疎水化度
比較例1	未処理	0.0106	49.54
実施例8	0.125	0.0084	57
実施例9	0.250	0.0074	63
実施例10	0.500	0.0045	65
実施例6	1.000	0.0031	65
実施例11	1.500	0.0043	62
実施例12	2.000	0.0062	59
比較例3	3.000	0.0168	56

[0044] 表2より明らかなように、0.125倍～3倍未満の範囲で未処理（比較例1）のものより水への溶解度が低くなることが分かった。なお、疎水化度の値が試験1と異なるのは再度の試験を行ったためであり、水への溶解度の値が小さいのは攪拌速度を3分の1にしたためであると考えられる。また、これらの処理量の範囲では1.0倍とすることが最も低い水中溶解度を示すことが分かった。

[0045] (試験3：樹脂組成物の吸湿性の評価)

試験1における比較例1、実施例6及び7の樹脂用難燃剤を用いて調製した樹脂組成物について耐水性を評価した。樹脂組成物は常温硬化エポキシ樹脂（HERZOG社製エポキシ主剤と硬化剤）を60質量部、フィラー（耐水処理を施した難燃剤（比較例1, 実施例6及び7））を40質量部、各実施例及び比較例の試験試料をそれぞれ40質量部混合して硬化したものを採用した。硬化物の形状は円柱状とし、その大きさはφ25mm、H15mmとしたものをそれぞれの実施例及び比較例の試験片とした。

[0046] それぞれの試験片について40℃の水に1週間浸漬した後、取り出し、1

20℃、8hの条件で乾燥したものの質量を測定して水への浸漬前後の増加分から吸湿性を算出した。結果を表3及び図3に示す。

[0047] [表3]

	処理剤	吸湿量 %
比較例1	未処理	0.40
実施例4	アルコキシ	C=1
実施例6		C=10
実施例7		C=16
		0.19
		0.24
		0.18

[0048] 表3及び図3より明らかなように、実施例の試験試料を含有させた樹脂組成物は、比較例の試験試料を含有させた樹脂組成物と比べて吸湿量が少なくなっていることが分かった。従って、本実施例の樹脂用難燃剤を採用すると吸水性を少なくすることが可能になり、結果、耐水性が向上できることが分かった。

[0049] 以上を要約すると以下のように理解される。

(1) フォスフィン酸金属塩を各種シランカップリング剤で表面処理すると、その疎水化度は大きく変化し、それに伴い難燃剤の水中の溶解度も大きく変化した。アミノ基含有シランカップリング剤では、処理無しに比べ水中溶解度は増加し、アクリル基、メトキシ基などを有するシランカップリング剤は、疎水化度が大きく、溶解度が著しく低下した。これはシランカップリング剤の表面処理によって形成された疎水性保護膜が水と難燃剤の接触を妨げていると理解される。

[0050] (2) シランカップリング剤

表面処理するシランカップリング剤の量が $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  (0.125倍) ~  $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  の範囲で、疎水化度が増加、水中溶解度が低下した。これから水中溶解度を低下させる上でシランカップリング剤の量が多い程良いわけではなく、最適な範囲があることが分かった。

[0051] (3) シランカップリング剤処理することにより、難燃剤の水溶性が低下するばかりでなく、それを含有する樹脂組成物の吸湿性をも低下させることが判明した。これは難燃剤表面を疎水化することにより、水を呼び込む力が低



下したことによると理解される。

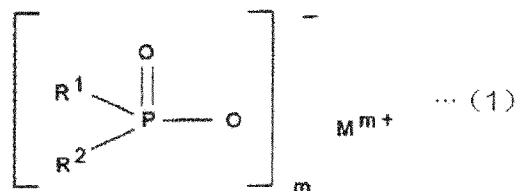
[0052] (4) 上記(1)、(2)の水中溶解度の低下は、難燃剤が樹脂中への溶解拡散を低下させるため、樹脂表面へのブリードアウトを低下させ、金属薄膜などとの密着性低下を防止できると共に、難燃剤の経時安定性を向上させ、製品の信頼性を高める上で大きな効果が期待できる。

[0053] (5) 上記(3)の効果は、樹脂中の吸湿量を低下させることができるため、樹脂製品の耐熱性や寸法安定性を高め、またトラッキング性などの電気性能の改良にも大きな期待ができる。

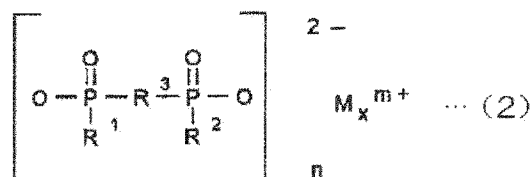
請求の範囲

- [請求項1] リン系難燃剤粒子表面に、少なくともエポキシ基、メタクリル基、アルコキシ基、アクリル基の何れか1種の置換基を有するシラン化合物及び/又はシラザン化合物を反応させて得た樹脂用難燃剤。
- [請求項2] 置換基がアルコキシ基である、請求項1に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項3] リン系難燃剤粒子表面積を基準として、シラン化合物またはシラザン化合物を  $12 \mu\text{mol} / \text{m}^2$  未満の量进行处理した、請求項1又は2に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項4] リン系難燃剤粒子表面積を基準として、シラン化合物またはシラザン化合物を  $8 \mu\text{mol} / \text{m}^2$  以下の量进行处理した、請求項1又は2に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項5] リン系難燃剤粒子表面積を基準として、シラン化合物またはシラザン化合物を  $4 \mu\text{mol} / \text{m}^2$  以下の量进行处理した、請求項1又は2に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項6] リン系難燃剤粒子表面積を基準として、シラン化合物またはシラザン化合物を  $0.5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$  以上、 $4 \mu\text{mol} / \text{m}^2$  の量进行处理した、請求項1又は2に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項7] リン系難燃剤が、下記の一般式(1)または(2)の何れかを含む、請求項1～6の何れか1項に記載の樹脂用難燃剤

[化1]



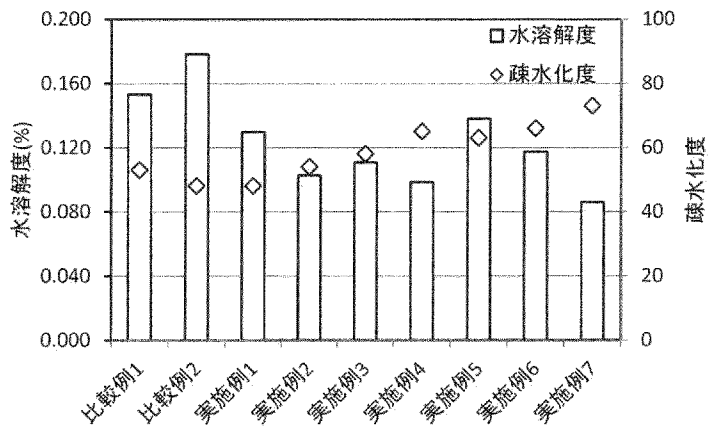
[化2]



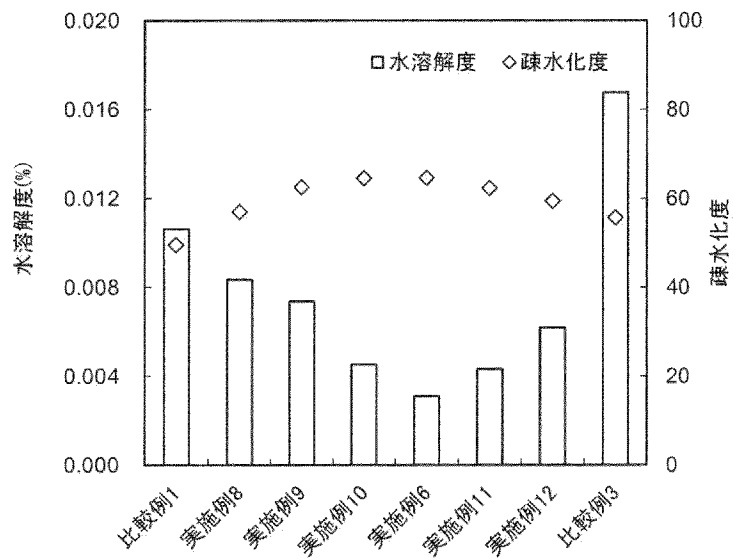
[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一かまたは異なり、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル及び/またはフェニルであり、 $R^3$ は、メチレン、エチレン、 $n$ -プロピレン、イソプロピレン、 $n$ -ブチレン、 $tert$ -ブチレン、 $n$ -ペンチレン、 $n$ -オクチレンもしくは $n$ -ドデシレン；フェニレンもしくはナフチレン；メチルフェニレン、エチルフェニレン、 $tert$ -ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンもしくは $tert$ -ブチルナフチレン；フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレン、もしくはフェニルブチレンであり、 $M$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Al$ 、 $Sb$ 、 $Sn$ 、 $Ge$ 、 $Ti$ 、 $Fe$ 、 $Zr$ 、 $Zn$ 、 $Ce$ 、 $Bi$ 、 $Sr$ 、 $Mn$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ またはプロトン化された窒素塩基であり、 $m$ は、 $1\sim 4$ であり、 $n$ は、 $1\sim 4$ であり、そして $x$ は、 $1\sim 4$ である]

- [請求項8] 体積平均粒径が $0.1\ \mu m$ 以上、 $10\ \mu m$ 以下である請求項1～7の何れか1項に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項9] 樹脂がエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂の少なくとも1種である請求項1～8の何れか1項に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項10] 電気配線用樹脂に混合されて使用される難燃剤である請求項1～9に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項11] プリント基板用樹脂、電子部品用樹脂、太陽電池モジュールの裏面保護シート、人工皮革用樹脂のいずれかに混合・分散されて使用される難燃剤である請求項1～9の何れか1項に記載の樹脂用難燃剤。
- [請求項12] 請求項1～9の何れか1項に記載の樹脂用難燃剤と樹脂材料と混合する混合工程を有する難燃性樹脂の製造方法。

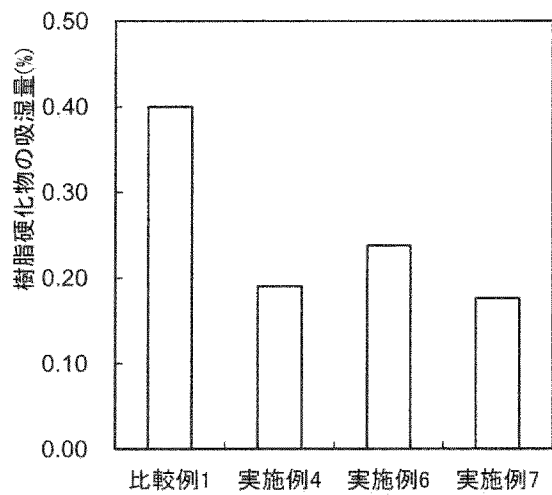
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/021472

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K21/12(2006.01) i, H01B7/295(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09K21/12, H01B7/295

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-503075 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 06 March 2001 (06.03.2001), claims; page 6, lines 17 to 20; page 9, lines 20 to 25; page 17, lines 13 to 25; examples 1, 2 & US 6015510 A All claims; column 7, lines 19 to 30; examples 1 to 2 & WO 1998/008898 A1 & EP 922072 A1 & DE 69716614 D & AU 4088797 A & CA 2262097 A & AR 9465 A	1-6, 8-12 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 June 2017 (29.06.17)	Date of mailing of the international search report 11 July 2017 (11.07.17)
--------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021472

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-197123 A (Nissin Chemical Industry Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; paragraphs [0007], [0020] to [0024], [0050], [0060] to [0069]; example 2 & US 2009/0212268 A1 All claims; paragraphs [0046] to [0051] & EP 2110404 A2	1-6,8-12 7
X Y	JP 2000-063842 A (Degussa-Huels AG.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims; paragraphs [0009], [0015], [0021] to [0023], [0041]; examples 1 to 4 & US 6444315 B1 All claims; column 2, lines 45 to 49; column 3, lines 1 to 47; examples 1 to 4 & EP 970985 A1 & DE 19830128 A	1-6,8-12 7
Y A	JP 2005-344113 A (Clariant GmbH), 15 December 2005 (15.12.2005), claim 1; paragraphs [0012], [0174] to [0177] & US 2005/0272839 A1 claim 1; paragraphs [0229] to [0236] & EP 1602685 A1 & DE 102004026799 A	7 1-6,8-12
A	JP 2012-017538 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2006-028488 A (Nissin Chemical Industry Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text & US 2005/0277711 A1 Whole documents & EP 1607451 A1 & KR 10-2006-0046438 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K21/12(2006.01)i, H01B7/295(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K21/12, H01B7/295

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-503075 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2001.03.06, 【特許請求の範囲】, 6頁 17-20行, 9	1-6, 8-12
Y	頁 20-25行, 17頁 13-25行, 実施例 1, 2 & US 6015510 A, All claims, Column7 Lines19-30, Examples1-2 & WO 1998/008898 A1 & EP 922072 A1 & DE 69716614 D & AU 4088797 A & CA 2262097 A & AR 9465 A	7
X	JP 2009-197123 A (日信化学工業株式会社) 2009.09.03, 【特許請求の範囲】, 【0007】, 【0020】-【0024】, 【0050】, 【0060】-【0069】, 実施例 2 & US 2009/0212268 A1, All	1-6, 8-12
Y		7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.06.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 邦久

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

4750

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	claims, [0046]-[0051] & EP 2110404 A2	
X	JP 2000-063842 A (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 2000.02.29, 【特許請求の範囲】, 【0009】, 【0015】, 【0021】-【0023】, 【0041】, 例1-4 & US 6444315 B1, All	1-6, 8-12
Y	claims, Column2 Lines45-49, Column3 Lines1-47, Examples1-4 & EP 970985 A1 & DE 19830128 A	7
Y	JP 2005-344113 A (クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 2005.12.15, 請求項1, 【0012】, 【0174】-【0177】 & US 2005/0272839 A1, Claim1, [0229]-[0236]	7
A	& EP 1602685 A1 & DE 102004026799 A	1-6, 8-12
A	JP 2012-017538 A (日本バイリーン株式会社) 2012.01.26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-028488 A (日信化学工業株式会社) 2006.02.02, 全文 & US 2005/0277711 A1, Whole documents & EP 1607451 A1 & KR 10-2006-0046438 A	1-12